

1762

Practitioner's Docket No.: 782\_181

PATENT

#3

## IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

1-10-02

In re the application of:

Tomohiko SHIBATA, Keiichiro ASAII, and Mitsuhiro  
TANAKA

Ser. No.: 09/928,523

Group Art Unit: Not Assigned

Filed: August 13, 2001

Examiner: Not Assigned

For: AN APPARATUS FOR FABRICATING A III-V NITRIDE FILM AND A  
METHOD FOR FABRICATING THE SAMERECEIVED  
Assistant Commissioner for Patents  
Washington, DC 202319/2002  
TC 1700

I hereby certify that this correspondence is being deposited  
with the United States Postal Service as first class mail  
addressed to Assistant Commissioner for Patents,  
Washington D.C. 20231 on October 25, 2001.

Gina M. Husak

## SUBMISSION OF CERTIFIED COPY(IES) OF PRIORITY DOCUMENT(S)

Sir:

The benefit of the filing dates of the following prior foreign applications filed in the following foreign country was requested by applicants on August 13, 2001, for the above-identified application:

Japanese Applications 2000-264,934, 2000-293,596, and 2001-207,785 filed September 1, 2000, September 27, 2000, and July 9, 2001, respectively.

In support of this claim, certified copies of the Japanese Applications are enclosed herewith.

Respectfully submitted,

  
Stephen P. Burr  
Reg. No. 32,970

October 25, 2001

Date

SPB/gmh

BURR & BROWN  
P.O. Box 7068  
Syracuse, NY 13261-7068

Customer No.: 25191  
Telephone: (315) 233-8300  
Facsimile: (315) 233-8320



PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy  
of the following application as filed with this Office.

Date of Application : July 9, 2001

Application Number : Japanese Patent Application  
No. 2001-207785

Applicant(s) : NGK INSULATORS, LTD.

RECEIVED  
JAN 9 2009  
TC 1700

Certified on August 17, 2001

Certification No. 2001-3072717



日本特許庁  
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されて  
いる事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed  
with this Office

出願年月日

Date of Application:

2001年 7月 9日

出願番号

Application Number:

特願2001-207785

出願人

Applicant(s):

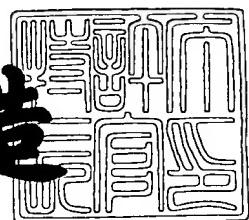
日本碍子株式会社

RECEIVED  
JAN 9 2002  
RC 1700

2001年 8月 17日

特許庁長官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2001-3072717

【書類名】 特許願  
【整理番号】 01P00362  
【提出日】 平成13年 7月 9日  
【あて先】 特許庁長官 及川 耕造 殿  
【国際特許分類】 H01L 21/00  
【発明の名称】 I I I - V族窒化物膜の製造装置及び製造方法  
【請求項の数】 18  
【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内  
【氏名】 柴田 智彦  
【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内  
【氏名】 浅井 圭一郎  
【発明者】  
【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号 日本碍子株式会社内  
【氏名】 田中 光浩  
【特許出願人】  
【識別番号】 000004064  
【氏名又は名称】 日本碍子株式会社  
【代理人】  
【識別番号】 100072051  
【弁理士】  
【氏名又は名称】 杉村 興作  
【選任した代理人】  
【識別番号】 100059258  
【弁理士】

【氏名又は名称】 杉村 晓秀

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-264934

【出願日】 平成12年 9月 1日

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 特願2000-293596

【出願日】 平成12年 9月 27日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 074997

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9703804

【書類名】 明細書

【発明の名称】 III-V族窒化物膜の製造装置及び製造方法

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】反応管の内部の、ガスの流れ方向に見た上流側に少なくともアルミニウム金属を装填すると共に下流側に基板を装填し、外部より塩素系ガスおよびアンモニアガスをキャリアガスと共に内側反応管に導入し、前記アルミニウム金属及び前記塩素系ガスの反応により生成される塩化アルミニウムガスと、アンモニアガスとを反応させて少なくともA1を含む窒化物膜を塩化物気相エピタキシャル成長させるIII-V族窒化物膜の製造装置において、前記反応管の、少なくとも塩化アルミニウムガスと接触する内壁部分を、塗化アルミニウムで形成したことを特徴とするIII-V族窒化物膜の製造装置。

【請求項2】前記反応管の全体を塗化アルミニウムで形成したことを特徴とする、請求項1に記載のIII-V族窒化物膜の製造装置。

【請求項3】前記反応管を、酸化ケイ素系材料で形成した反応管本体と、その内壁にコーティングされた塗化アルミニウム膜とから構成したことを特徴とする、請求項1に記載のIII-V族窒化物膜の製造装置。

【請求項4】前記反応管の前記塗化アルミニウム膜は、熱CVDで形成したことを特徴とする、請求項3に記載のIII-V族窒化物膜の製造装置。

【請求項5】前記反応管の前記塩化アルミニウムガスと接触する部分を塗化アルミニウムで形成し、その他の部分を酸化ケイ素系材料で形成したことを特徴とする、請求項1に記載のIII-V族窒化物膜の製造装置。

【請求項6】前記III-V族窒化物膜におけるA1含有量が、50原子%以上であることを特徴とする、請求項1~5のいずれか一に記載のIII-V族窒化物膜の製造装置。

【請求項7】前記III-V族窒化物膜はA1N膜であることを特徴とする、請求項6に記載のIII-V族窒化物膜の製造装置。

【請求項8】所定の基板上において、少なくともA1を含む窒化物膜を塩化物気相エピタキシャル成長させる装置において、内部に前記基板及び少なくともアルミニウム金属部材を保持する内側反応管と、これを囲む外側反応管との二重構造

を有し、これら内側反応管及び外側反応管を酸化ケイ素系材料で形成した反応管機構を具え、前記内側反応管へ塩素系ガス、アンモニアガス及びキャリアガスを導入するガス供給手段と、前記内側反応管の内部を加熱する加熱手段と、前記内側反応管及び前記外側反応管間のガスの漏洩を検知するガス濃度センサを有するガス漏洩検知手段とを設けたことを特徴とする、III-V族窒化物膜の製造装置。

【請求項9】前記内側反応管と前記外側反応管との間に圧力差を設け、前記ガス濃度センサを圧力の低い方の反応管内のガス濃度を検知するように配置したことの特徴とする、請求項8に記載のIII-V族窒化物膜の製造装置。

【請求項10】前記外側反応管の圧力を前記内側反応管の圧力よりも低くし、前記ガス濃度センサを外側反応管内部のガス濃度を検知するように配置したことの特徴とする、請求項9に記載のIII-V族窒化物膜の製造装置。

【請求項11】前記ガス漏洩検知手段のガス濃度センサは、アンモニアガス、塩化水素ガス、窒素ガス及び希ガスの少なくとも一つの濃度を検知することの特徴とする、請求項8~10のいずれか一に記載のIII-V族窒化物膜の製造装置。

【請求項12】前記III-V族窒化物膜におけるAl含有量が、50原子%以上であることを特徴とする、請求項8~11のいずれか一に記載のIII-V族窒化物膜の製造装置。

【請求項13】前記III-V族窒化物膜はAlN膜であることを特徴とする、請求項12に記載のIII-V族窒化物膜の製造装置。

【請求項14】内側反応管と外側反応管との間のガスの漏洩を検知できる二重構造の反応管機構における前記内側反応管の内部の、ガスの流れ方向に見た上流側に少なくともアルミニウム金属部材を装填すると共に下流側に基板を装填し、外部より塩素系ガス及びアンモニアガスをキャリアガスと共に前記内側反応管に導入し、前記アルミニウム金属部材と前記塩素系ガスとの反応により生成される塩化アルミニウムガスと、前記アンモニアガスとを反応させて、前記基板上に少なくともAlを含む窒化物膜を塩化物気相エピタキシャル成長させることの特徴とする、III-V族窒化物膜の製造方法。

【請求項15】前記基板は、 $Al_2O_3$ 、SiC、NdGaO<sub>3</sub>、LiGaO<sub>2</sub>

、 $\text{LiAlO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{InP}$ 又は $\text{Si}$ の単結晶基板から構成されることを特徴とする、請求項14に記載のIII-V族窒化物膜の製造方法。

【請求項16】前記基板は、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{SiC}$ 、 $\text{NdGaO}_3$ 、 $\text{LiGaO}_2$ 、 $\text{LiAlO}_2$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{InP}$ 又は $\text{Si}$ の単結晶基材と、この表面にエピタキシャル成長されたIIウルツ鉱構造又は閃亜鉛鉱構造を有する材料からなる下地膜とからなるエピタキシャル成長基板から構成されることを特徴とする、請求項14に記載のIII-V族窒化物膜の製造方法。

【請求項17】前記III-V族窒化物膜における $\text{Al}$ 含有量が、50原子%以上であることを特徴とする、請求項14~16のいずれか一に記載のIII-V族窒化物膜の製造方法。

【請求項18】前記III-V族窒化物膜は、 $\text{AlN}$ 膜であることを特徴とする、請求項17に記載のIII-V族窒化物膜の製造方法。

#### 【発明の詳細な説明】

##### 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、基板の上に、塩化物気相エピタキシャル(Hydride Vapor Phase Epitaxy: HVPE法)法によって、少なくとも $\text{Al}$ を含むIII-V族窒化物膜をエピタキシャル成長させるための製造装置及び製造方法に関するものである。

##### 【0002】

【従来の技術】発光ダイオード、レーザダイオードなどのオプトエレクトロニクスデバイスにおいては、所定の基板上に少なくとも $\text{Al}$ を含む $\text{Al}_X\text{Ga}_Y\text{In}_Z\text{N}$  ( $X+Y+Z=1$ )なる組成式で表されるIII-V族窒化物膜をエピタキシャル成長させることが提案されている。例えば、基板としてサファイア基板を用い、その上に $\text{GaN}$ 膜をエピタキシャル堆積させる方法が、応用物理、第68巻、第7号(1999)、pp 774以降に記載されている。

【0003】この方法では、表面に $\text{GaN}$ 薄膜を形成したサファイア基板を内部に保持した反応管内にガリウム金属を装填し、反応管に塩酸ガスを導入して塩化

ガリウムガスを生成させ、これにアンモニアガスを反応させて塩化ガリウムを堆積させるようにしている。このようなプロセスは、通常、塩化物気相エピタキシャル(Hydride Vapor Phase Epitaxy: HVPE)法と呼ばれている。

【0004】このHVPE法は、従来のMOVPE(Metalorganic Vapor Phase Epitaxy)法に比べて成膜速度が高いという特徴がある。例えば、MOVPE法によってGaN膜をエピタキシャル成長させる際の典型的な成膜速度は毎時数 $\mu\text{m}$ であるが、HVPE法でGaN膜をエピタキシャル成長させる場合の典型的な成膜速度は毎時数十～数百 $\mu\text{m}$ である。したがって、HVPE法は、特に膜厚の大きなIII-V族窒化物膜を形成する場合に有利に利用できるものである。

#### 【0005】

【発明が解決すべき課題】上述したようにHVPE法によってGaN膜を製造する従来の方法で、AlN膜をエピタキシャル成長させる場合には、反応管内部にアルミニウム金属部材を装填し、塩素系ガスを反応管に導入して塩化アルミガスを生成させ、さらにこの塩化アルミニウムガスをアンモニアガスと反応させて窒化アルミニウムを基板上に堆積させればよい。

【0006】しかしながら、このような方法でAlN膜を成膜しても良好な特性のものを安定して製造することができないことを確かめた。その理由を種々検討した結果、以下のような問題点があることが分かった。

【0007】HVPE法を実施する反応管は、加工性及びコストの点から石英のような酸化ケイ素系の材料で形成されているが、この酸化ケイ素系の材料は、アルミニウム金属と塩素系ガスとの反応で生成される塩化アルミニウムガスによつて容易に腐食され、反応管にピンホールが形成されてしまう。この結果、内部に大気が侵入し、大気中の酸素が成膜されたAlN膜に取り込まれることによって前記AlN膜の結晶性が影響を受け、オプトエレクトロニクスデバイス用の基板として良好な特性が得られないことを確かめた。

【0008】さらに、上述したように酸化ケイ素系の材料より成る反応管がAlCl<sub>3</sub>ガスによって腐食されて反応管に漏洩が生じると、大気が反応管内に侵入するだけではなく、反応管から外部へ種々のガスがリークして汚染が生じるという問題もある。

【0009】上述したように反応管がAlCl<sub>3</sub>ガスによって腐食される問題を解決するために、反応管をAlCl<sub>3</sub>ガスによって腐食されない材料、例えばBNやSi<sub>n</sub>Xで形成することも考えられる。しかしながら、このような材料は加工性が非常に悪く、実際的でないと共に価格も高価であり、AlN膜のコストが上昇してしまうという問題があり、実際的な解決策とはならない。

【0010】上述した問題は、HVPE法によってAlN膜をエピタキシャル成長させる場合に限られるものではなく、HVPE法によってAl<sub>X</sub>Ga<sub>Y</sub>In<sub>Z</sub>N (X+Y+Z=1)なる組成のIII-V族窒化物膜をエピタキシャル成長させる場合にも同様に生じる問題である。

【0011】本発明の目的は、上述した従来の問題点を解決し、AlCl<sub>3</sub>ガスによる腐食の影響を除去または軽減して、HVPE法によって特性が良好な、少なくともAlを含むIII-V族窒化物膜の製造装置及び製造方法を提供しようとするものである。

#### 【0012】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成すべく、本発明は、反応管の内部の、ガスの流れ方向に見た上流側に少なくともアルミニウム金属を装填すると共に下流側に基板を装填し、外部より塩素系ガスおよびアンモニアガスをキャリアガスと共に内側反応管に導入し、前記アルミニウム金属及び前記塩素系ガスの反応により生成される塩化アルミニウムガスと、アンモニアガスとを反応させて少なくともAlを含む窒化物膜を塩化物気相エピタキシャル成長させるIII-V族窒化物膜の製造装置において、前記反応管の、少なくとも塩化アルミニウムガスと接触する内壁部分を、窒化アルミニウムで形成したことを特徴とするIII-V族窒化物膜の製造装置（第1の製造装置）に関する。

【0013】なお、本発明における上記反応管とは、所定の壁面で覆われてなる密閉あるいは半密閉の反応管自体のみならず、反応管内で使用するノズル部品、整流板などの反応管用部材も含むものである。

【0014】また、本発明は、所定の基板上において、少なくともAlを含む窒化物膜を塩化物気相エピタキシャル成長させる装置において、内部に前記基板及び少なくともアルミニウム金属部材を保持する内側反応管と、これを囲む外側反

応管との二重構造を有し、これら内側反応管及び外側反応管を酸化ケイ素系材料で形成した反応管機構を具え、前記内側反応管へ塩素系ガス、アンモニアガス及びキャリアガスを導入するガス供給手段と、前記内側反応管の内部を加熱する加熱手段と、前記内側反応管及び前記外側反応管間のガスの漏洩を検知するガス濃度センサを有するガス漏洩検知手段とを設けたことを特徴とする、III-V族窒化物膜の製造装置（第2の製造装置）に関する。

【0015】上記第1の製造装置において、少なくともA1を含むIII-V族窒化物膜を製造するに際しては、前記反応管全体を窒化アルミニウムで形成することができる。また、酸化ケイ素系材料で形成した反応管本体と、その内壁にコーティングされた窒化アルミニウム膜とから構成することができる。後者の場合には、窒化アルミニウム膜を、熱CVDで形成することにより、前記反応管本体を構成する酸化ケイ素系材料を腐食することなく、その上に窒化アルミニウム膜をコーティングすることができる。

【0016】また、上記第1の製造装置において、少なくともA1を含むIII-V族窒化物膜を製造するに際しては、前記反応管の前記反応管の塩化アルミニウムと接触する部分を窒化アルミニウムで形成し、その他の部分を酸化ケイ素系材料で形成することもできる。このようなハイブリッド構造とすることにより、反応管の、加工性が要求される部分を加工が容易な酸化ケイ素系材料で形成することができるので、反応管全体のコストを下げることができる。

【0017】さらに、前記内側反応管と前記外側反応管との間に圧力差を設け、前記ガス濃度センサを圧力の低い方の反応管内の所定のガスの濃度を検知できるように配置することができるが、前記外側反応管の圧力を前記内側反応管の圧力よりも低くし、前記ガス濃度センサを外側反応管内部のガス濃度を検知できるように配置するのが好適である。

【0018】また、前記ガス漏洩検知手段のガス濃度センサを、アンモニアガス、塩化水素ガス、窒素ガス、希ガス及び酸素の少なくとも一つの濃度を検知するものとするのが好適である。この場合、アンモニアガス、塩化水素ガス、窒素ガスおよび希ガスは、エピタキシャル成長で使用されるガスであり、したがってこの場合にはガス濃度センサを、前記内側反応管から前記外側反応管内へ漏洩する

前記少なくとも一つのガスを検知するように配置することができる。

【0019】また、酸素ガスは大気中に含まれるものであり、外側反応管から内側反応管へ侵入するものであるから、酸素ガス濃度センサは内側反応管内のガス濃度を検知するように配置することができる。

【0020】上記第2の製造装置においては、内側反応管と外側反応管との間のガスの漏洩を、単なるガスセンサで検知するのではなく、ガス濃度センサで検知するようにしている。その理由は、これらの反応管の間でガスの漏洩が生じても、基板上に堆積されIII-V族窒化物膜の特性が直ちに許容できない程度まで劣化するのではなく、或る程度のガスの漏洩があっても支障がないので、ガス漏洩の程度を検知するのが重要であるためである。

【0021】したがって、検知しているガス濃度が予め決められた閾値を超えたときに、許容し得ない程度のガスの漏洩が発生したと判断し、その場合にはAlC<sub>1</sub>ガスによって腐食された内側反応管を新たなものと交換すれば良い。

【0022】上記第1の製造装置及び第2の製造装置によれば、HVE法によってIII-V族窒化物膜を基板上に高い成長速度でエピタキシャル成長させることができ、この際AlC<sub>1</sub>ガスによる腐食の影響を除去又は軽減することができるので、エピタキシャル成長させた前記III-V族窒化物膜の特性を向上することができる。

【0023】さらに、本発明は、上記第2の製造装置を用いた製造方法に関するものであり、内側反応管と外側反応管との間のガスの漏洩を検知できる二重構造の反応管機構における前記内側反応管の内部の、ガスの流れ方向に見た上流側に少なくともアルミニウム金属部材を装填すると共に下流側に基板を装填し、外部より塩素系ガス及びアンモニアガスをキャリアガスと共に前記内側反応管に導入し、前記アルミニウム金属部材と前記塩素系ガスとの反応により生成される塩化アルミニウムガスと、前記アンモニアガスとを反応させて、前記基板上に少なくともAlを含む窒化物膜を塩化物気相エピタキシャル成長させることを特徴とする。

【0024】また、III-V族窒化物膜を成長させる前記基板は、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、SiC、NdGaO<sub>3</sub>、LiGaO<sub>2</sub>、LiAlO<sub>2</sub>、ZnO、MgO、MgA

$\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{GaAs}$ 、 $\text{InP}$ 又は $\text{Si}$ の単結晶基板から構成することが好ましい。また、前述した単結晶を基材として用い、この表面上に、ウルツ鉱構造又は閃亜鉛鉱構造の材料、例えばIII-V族窒化物又は $\text{ZnO}$ などの材料からなる下地膜を設けた、エピタキシャル成長基板から構成することもできる。

【0025】前記下地膜は、上述したMOVPE法によって作製することができる。また、MOVPE法を用いる場合において、ELO技術を利用することができる。さらに、前記下地膜は单層のみではなく、異なる組成の多層膜構造として作製することもできる。

【0026】上述した本発明の製造装置及び製造方法によれば、 $\text{Al}$ を50原子%以上含む $\text{Al}$ リッチの膜、さらには $\text{AlN}$ 膜( $\text{Al}$ :100原子%)を $\text{AlCl}_3$ ガスによる腐食の影響を除去又は軽減した状態において、HYPE法によりエピタキシャル成長させて形成することができる。

#### 【0027】

【発明の実施の形態】図1は、本発明の第1の製造装置における第1の実施例の構成を示す線図である。本例においては、反応管11の全体を、塩化アルミニウムガスによって腐食されない窒化アルミニウムで形成したものである。なお、反応管11は、肉厚を誇張して記載してある。この場合、窒化アルミニウムは $\text{Al}$ 及び $N$ を主成分とする六方晶あるいは立方晶系の結晶を意味し、不純物あるいは添加物として他の元素が10%程度含まれる場合も窒化アルミニウムに含むものである。

【0028】また、本例においては、 $\text{AlGaN}$ 膜を形成する場合を想定している。

【0029】反応管11の内部には、サファイア基板12を水平に保持するサセプタ13と、アルミニウム金属部材14を保持するポート15と、ガリウム金属部材16を保持するポート17とを配置する。本例では、サファイア基板12は水平方向下向きに保持されているが、水平方向上向きに保持しても良い。

【0030】さらに、本例では、 $\text{AlGaN}$ 膜を、サファイア基材上に $\text{GaN}$ 下地膜を予め形成してなるエピタキシャル成長基板12上にエピタキシャル成長させるものである。したがって、反応管11の内部には、アルミニウム金属部材1

4を保持するポート15と、ガリウム金属部材16を保持するポート17とを配置したが、AlN膜を成膜する場合には、ガリウム金属部材16を保持するポート17は不要であり、さらにAlGaN膜を成膜する場合には、インジウム金属部材を保持する第3のポートを設ければ良い。

【0031】なお、前記GaN下地膜は、MOVPE法を用いて形成することができる。また、前記GaN下地膜をMOVPE法を用いて形成するに際し、ELOの技術を用いることもできる。具体的には、前記サファイア基材上に、低温バッファ層を形成した後、このバッファ層上にストライプ状のSiO<sub>2</sub>マスクを形成し、このマスクを介してMOVPE法によりELO成長を行なうことができる。

【0032】また、図1では、アルミニウム金属部材を保持するポート15とガリウム金属部材を保持するポート17とを同一の温度帯に配置したが、別々の温度帯を設け、それぞれに配置することも可能である。

【0033】反応管11には、ポート15によって保持されているアルミニウム金属部材14と反応させるH<sub>2</sub>+HC1ガスを導入するための第1の導入管18と、ポート17によって保持されているガリウム金属部材16と反応させるH<sub>2</sub>+HC1ガスを導入するための第2の導入管19とを設ける。上記H<sub>2</sub>ガスはキャリアガスであり、HC1ガスとアルミニウム金属部材14とが反応してAlC1ガスが生成され、HC1とガリウム金属部材16とが反応してGaNガスが生成される。

【0034】反応管11にはさらにNH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>ガスを導入するための第3の導入管20が連通され、上述したAlC1ガス及びGaNガスとアンモニアガスとが反応してAlN及びGaNが生成され、これらがサファイア基板12の表面にエピタキシャル堆積されて、AlGaN膜が形成される。

【0035】これらの導入管18~20は、ガス供給装置21に設けられたそれぞれのガス源に連結されている。本例においては、サファイア基板12の表面に堆積されるAlGaN膜は、A面又はC面のサファイア基板を用いることにより、そのc軸が基板面に垂直に配向する。このような膜は、発光ダイオード、レーザダイオードなどのオプトエレクトロニクスデバイスとして有利に適用できるも

のである。なお、形成すべき膜の結晶配向については、結晶面・結晶材料を適宜に選択することにより、デバイス用途に最適なもの選択することができる。

【0036】また、反応管11には排気系22が連通されている。さらに、反応管11の外周には、ガスの流れ方向に見て上流側に第1の加熱装置23を設け、下流側に第2の加熱装置24を設ける。これら第1及び第2の加熱装置23及び24は、それぞれ独立に駆動できるように構成されており、これによって上流側領域25の温度と、下流側領域26の温度を独立して制御できるように構成する。

【0037】本例では、上流側領域25を900°Cに加熱し、下流側領域26を1000°Cに加熱する。ここで上流側領域25の温度をさらに細かく制御することもできる。すなわち、第1及び第2のポート15及び17をガスの流れ方向に離間して配置し、それを異なる温度に加熱できるように構成することもできる。

【0038】本例においては、上述したように反応管11全体を、アルミニウム金属部材14と塩化水素ガスとの反応によって生成される塩化アルミニウムガスによっては腐食されない窒化アルミニウムで形成してあるので、塩化アルミニウムガスによって反応管11にピンホールが形成されることがない。したがって外部から反応管11内に酸素が侵入することができないので、特性の優れたAlGaN膜を基板12上に成膜することができる。

【0039】図2は、本発明の第1の製造装置における第2の実施例の構成を示す線図である。本例において、前例と同じ部分には図1において使用した符号をそのまま使用して示し、その詳細な説明は省略する。前例では、反応管11の全体を、塩化アルミニウムガスによって腐食されない窒化アルミニウムで形成したが、本例では酸化珪素系材料である石英より成る反応管本体11aの内壁に塩化アルミニウムガスによって腐食されない窒化アルミニウム膜11bをコーティングしたものである。

【0040】反応管11の本体11aは、石英できているので加工性が非常に高いものであり、所望の形状に容易に加工することができる。また、このような反応管11の本体11aの内壁にコーティングした窒化アルミニウム膜11bは

、MOVPE法で形成することができる。また、本例では、反応管本体11aの肉厚を、ほぼ5mmとし、窒化アルミニウム膜11bの膜厚をほぼ20μmとする。

【0041】図3は、本発明の第1の製造装置における第3の実施例の構成を示す線図である。本例において、図1に示した例と同じ部分には図1において使用した符号をそのまま使用して示し、その詳細な説明は省略する。本例では、反応管11を、塩化アルミニウムガスによって腐食される恐れのある部分は窒化アルミニウムで形成し、その恐れがない部分は酸化珪素系材料、本例では石英で形成したものである。

【0042】すなわち、ガスの流れ方向に見て、入口側は、石英より成る第1の反応管部分11-1で形成し、塩化アルミニウムガスが発生され、それによって腐食される恐れのある中間の第2の反応管部分11-2は、塩化アルミニウムガスによって腐食されない窒化アルミニウムで形成し、さらにお口側は、塩化アルミニウムガスはアンモニアガスとの反応によって殆ど消費されているので、塩化アルミニウムガスによって腐食される恐れがないので、石英より成る第3の反応管部分11-3で形成している。

【0043】このように、反応管を石英より成る第1及び第3の部分11-1及び11-3と、窒化アルミニウムより成る第2の部分11-2とを結合したハイブリッド構造とすることによって、加工が面倒な入口側および出口側の部分11-1及び11-3を、加工性が非常に良く、コストの安い石英で形成したので、反応管全体の価格を低減することができる。

【0044】しかも、塩化アルミニウムガスに曝される第2の部分11-2は、塩化アルミニウムガスによって腐食されない窒化アルミニウムで形成したので、反応管にピンホールが形成される恐れが低減し、したがって特性の良好なIII-V族窒化物膜を成長させることができる。さらに反応管の寿命を長くすることができるので、製造コストを低減することができる。

【0045】図4は、本発明の第2の製造装置における一例の構成を示す線図である。図4に示す製造装置においては、内側反応管31を外側反応管32で囲んだ二重構造の反応管機構を用いる。これら内側反応管31及び外側反応管32は

、酸化ケイ素系の材料である石英で形成してある。また、本例では、AlGaN膜を作製する場合を想定している。

【0046】内側反応管31の内部には、サファイア基板33を水平に保持するセセプタ34と、アルミニウム金属部材35を保持するポート36と、ガリウム金属部材37を保持するポート38とを配置する。本例では、サファイア基板33は水平方向下向きに保持されているが、水平方向上向きに保持しても良い。

【0047】さらに、本例では、AlGaN膜をサファイア基板33の上にエピタキシャル成長させるものであるから、内側反応管31の内部には、アルミニウム金属部材35を保持するポート36と、ガリウム金属部材37を保持するポート38とを配置したが、AlN膜を成膜する場合には、ガリウム金属部材37を保持するポート38は不要である。さらにAlGaN膜を成膜する場合には、インジウム金属部材を保持する第3のポートを設ければ良い。

【0048】内側反応管31には、ポート36によって保持したアルミニウム金属部材35と反応させるH<sub>2</sub>+HC1ガスを導入するための第1の導入管39と、ポート38によって保持したゲルマニウム金属部材37と反応させるH<sub>2</sub>+HC1ガスを導入するための第2の導入管20とを設ける。上記H<sub>2</sub>ガスはキャリアガスであり、HC1ガスとアルミニウム金属部材35とが反応してAlC1ガスが生成され、HC1とゲルマニウム金属部材37とが反応してGaC1ガスが生成される。

【0049】内側反応管31にはさらにNH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>+N<sub>2</sub>ガスを導入するための第3の導入管41が連通され、上述したAlC1ガス及びGaC1ガスとアンモニアガスとが反応してAlN及びGaNが生成され、これらがサファイア基板33の表面にエピタキシャル堆積されて、AlGaN膜が形成される。一方、外側反応管32に連通された導入管42には、N<sub>2</sub>ガスが導入される。これらの導入管39~42は、ガス供給装置43に設けられたそれぞれのガス源に連結されている。

【0050】本例では、サファイア基板33の表面に堆積されるAlGaN膜は、A面及びC面のサファイア基板を用いることにより、そのc軸が基板面に垂直に配向する。このような膜は、発光ダイオード、レーザダイオードなどのオプト

エレクトロニクスデバイスとして有利に適用できるものである。形成すべき膜の結晶配向については、結晶面・結晶材料を適宜に選択することにより、デバイス用途に最適なものを選択することができる。

【0051】また、内側反応管31には第1の排気系44が連通され、外側反応管32には第2の排気系45が連通されている。さらに、外側反応管32の外周には、ガスの流れ方向に見て上流側に第1の加熱装置46を設け、下流側に第2の加熱装置47を設ける。これら第1及び第2の加熱装置46及び47は、それぞれ独立に駆動できるように構成されており、上流側領域48の温度と、下流側領域49の温度を独立して制御できるように構成する。

【0052】本例では、上流側領域48を900℃に加熱し、下流側領域49を1000℃に加熱する。ここで上流側領域48の温度をさらに細かく制御することもできる。すなわち、第1及び第2のポート36及び38をガスの流れ方向に離間して配置し、それぞれを異なる温度に加熱できるように構成することもできる。

【0053】また、図4に示す製造装置においては、上述した内側反応管31と外側反応管32との間のガスの漏洩の程度を検出するために、外側反応管32内のHC1ガスの濃度を検知するガス濃度センサ50を設ける。

【0054】内側反応管31が正常の場合には、このHC1ガスは内側反応管31内だけに存在しているので、ガス濃度センサ50ではこのHC1ガスは検知されない。しかし、石英より成る内側反応管31がAlCl<sub>3</sub>ガスによって腐食され、ピンホールが形成されると、HC1ガスは内側反応管31から外側反応管32へ漏洩し、したがってガス濃度センサ50で検出される。

【0055】図4に示す製造装置及びこれを用いた本発明の製造方法においては、このようにガス濃度センサ50によってHC1ガスが検知されたときに直ちに異常事態が発生したとは判断せず、このHC1ガスの濃度が予め決めた濃度を超えるときに始めて異常事態が発生したと判断する。

【0056】このような判断を行なうために、ガス濃度センサ50の出力信号を信号処理回路51へ供給し、ここで上述した判断を行ない、検知されたガス濃度が所定の閾値を超えたときに異常事態が発生したと判断し、警報装置52を駆動

する。使用者はこの警報装置5.2が駆動されたことを確認したときは、以後の新たなプロセスは行わず、内側反応管3.1を新たなものと交換をする。

【0057】本発明は上述した実施例にのみ限定されるものではなく、幾多の変更や変形が可能である。例えば、上述した実施例では、AlGaN膜を成膜する場合について説明したが、少なくともAlを含む、 $Al_{X}Ga_{Y}In_{Z}N$  ( $X+Y+Z=1$ 、  $X>0$ )なる組成で示される任意のIII-V族窒化物膜のHVE法を用いたエピタキシャル成長に対して用いることができる。そして、特に、Alを50原子%以上、さらにはAlN膜をエピタキシャル成長させる場合において好ましく用いることができる。

【0058】また使用する基板は、サファイア ( $Al_2O_3$ ) に限定されるものではなく、SiC、NdGaO<sub>3</sub>、LiGaO<sub>2</sub>、LiAlO<sub>2</sub>、ZnO、MgO、MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、GaAs、InP又はSiの単結晶基板から構成することができる。また、前述した単結晶を基材として用い、この表面上に、ウルツ鉱構造又は閃亜鉛鉱構造の材料、例えばIII-V族窒化物又はZnOなどの材料からなる下地膜を設けた、エピタキシャル成長基板から構成することもできる。

【0059】さらに、図4に示す製造装置においては、ガス濃度センサを塩化水素ガスを検知するものとしたが、アンモニアガス、窒素ガス、希ガスを検知するガス濃度センサとすることもできる。また、外側反応管から内側反応管へ大気が漏洩する場合には、大気中に含まれる酸素ガスを検知するガス濃度センサを内側反応管内のガス濃度を検知できるように配置することができる。この場合には、外側反応管の内圧を大気圧よりも低くし、内側反応管の内圧をさらにそれよりも低くすることができる。

#### 【0060】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、AlCl<sub>3</sub>ガスによる腐食の影響を除去又は軽減して、HVE法によって特性が良好な、少なくともAlを含むIII-V族窒化物膜の製造装置及び製造方法を提供することができる。

#### 【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の製造装置における第1の実施例の構成を示す線図である

。

【図2】本発明の第1の製造装置における第2の実施例の構成を示す線図である

【図3】本発明の第1の製造装置における第1の実施例の構成を示す線図である

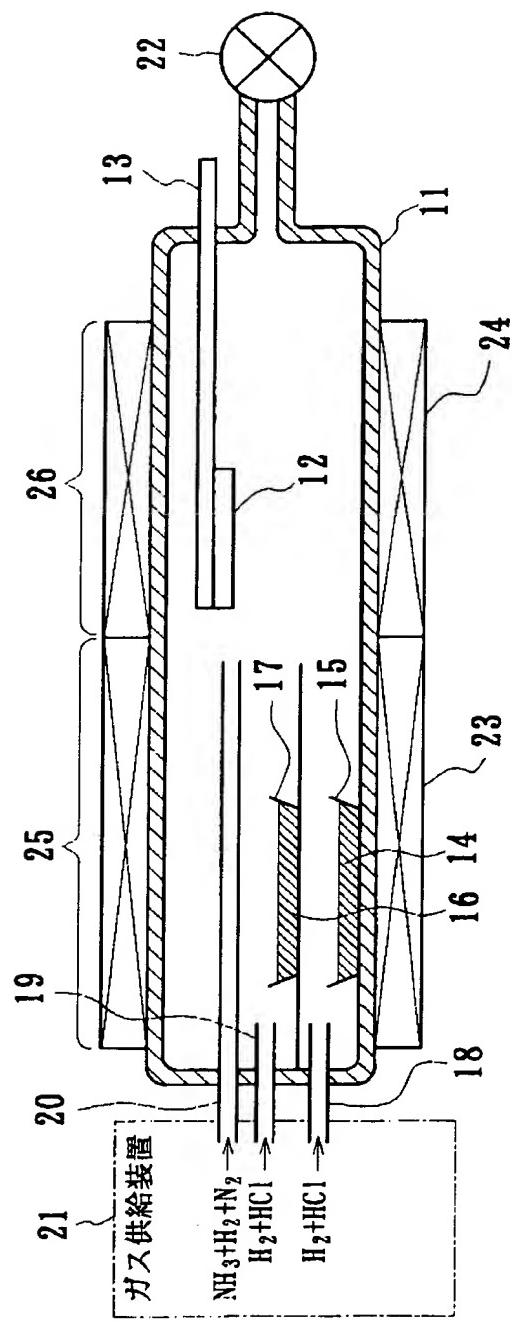
【図4】本発明の第2の製造装置における一例の構成を示す線図である。

【符号の説明】

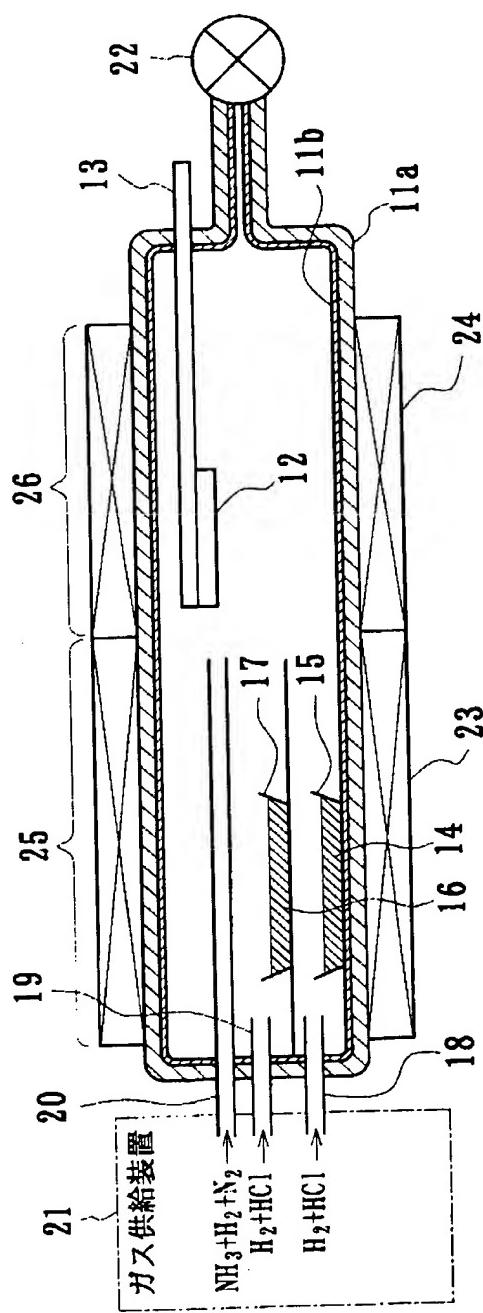
11 反応管、11a 反応管本体、11b 窒化アルミニウム膜、11-1～  
11-3 第1～第3の部分、12, 33 基板、13, 34 サセプタ、14  
, 35 アルミニウム金属部材、16, 37 ガリウム金属部材、15, 17,  
36, 38 ポート、18～20, 39～42 導入管、21, 43 ガス供給  
装置、22, 44, 45 排気系 23, 24, 46, 47 加熱装置、25,  
48 上流側領域、26, 49 下流側領域、31 内側反応管、32 外側反  
応管、50 ガス濃度センサ、52 信号処理回路、53 警報装置

【書類名】 図面

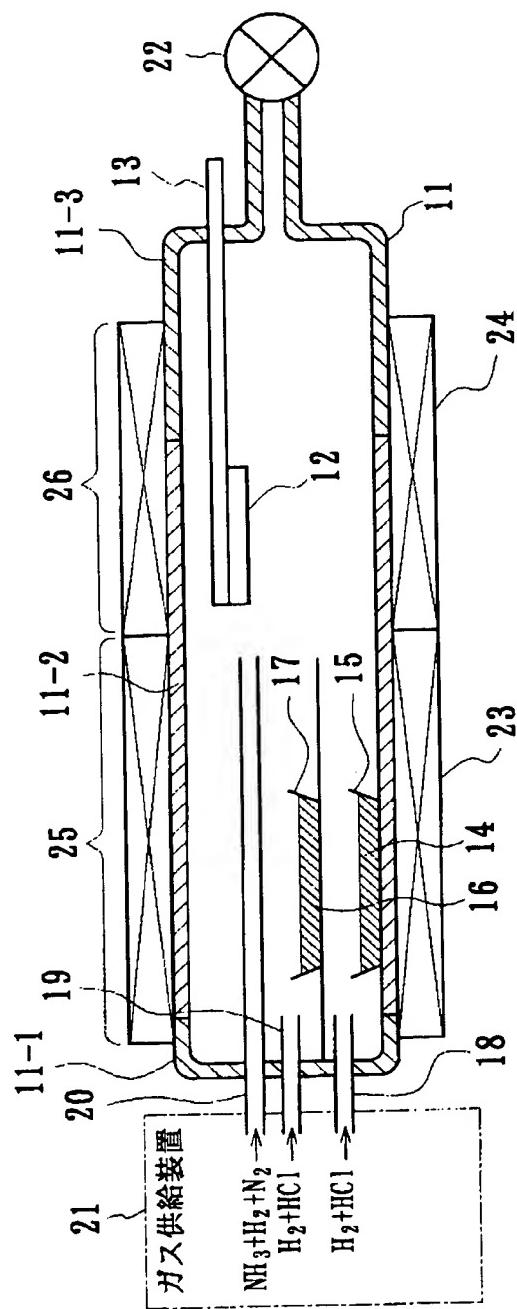
【図1】



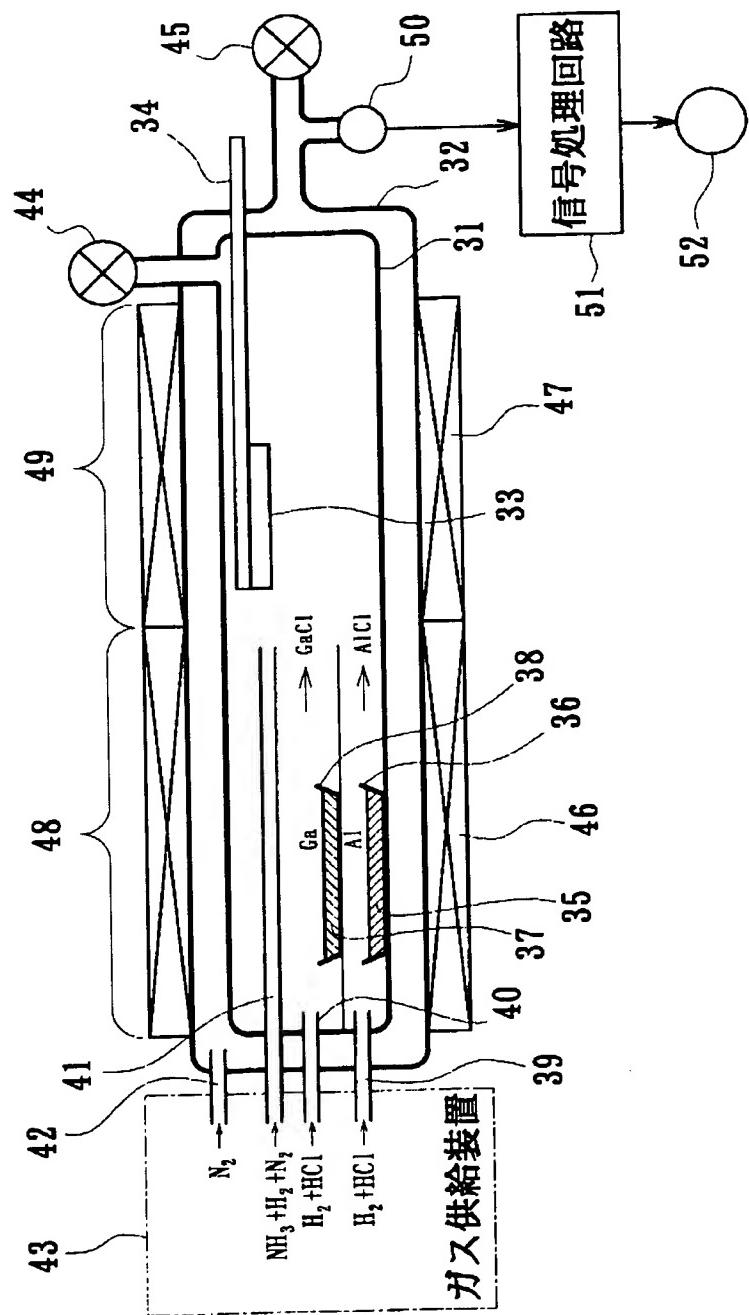
【図2】



【図3】



【図4】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 A1C1ガスによる腐食の影響を除去または軽減して、HVE法によって特性が良好な、少なくともA1を含むIII-V族窒化物膜の製造装置及び製造方法を提供する。

【解決手段】 内部に基板12と少なくともアルミニウム金属部材14を保持する反応管11に、導入管18~20を経て塩化水素ガス及びアンモニアガスをキャリアガスと一緒に導入し、加熱装置23、24によって加熱しながら基板12の表面に、少なくともA1を含むIII-V族窒化物膜をHVE法によりエピタキシャル成長させる。反応管11全体は、アルミニウム金属部材と塩化水素ガスとの反応で生成される塩化アルミニウムガスによって腐食されない窒化アルミニウムで形成する。

【選択図】 図1

## 認定・付加情報

特許出願の番号	特願2001-207785
受付番号	50101003903
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成13年 7月12日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】 000004064  
 【住所又は居所】 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号  
 【氏名又は名称】 日本碍子株式会社

## 【代理人】

【識別番号】 100072051  
 【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関3-2-4 霞山ビル7階  
 【氏名又は名称】 杉村 興作

## 【選任した代理人】

【識別番号】 100059258  
 【住所又は居所】 東京都千代田区霞が関3-2-4 霞山ビル7階  
 【氏名又は名称】 杉村 曜秀

次頁無

出願人履歴情報

識別番号 [000004064]

1. 変更年月日 1990年 8月24日

[変更理由] 新規登録

住 所 愛知県名古屋市瑞穂区須田町2番56号  
氏 名 日本碍子株式会社